

Subaccount is set to BALDS2.037AUS1-KB-SS

15jul04 13:36:08 User015070 Session D10161.1  
Sub account: BALDS2.037AUS1-KB-SS

SYSTEM:OS - DIALOG OneSearch

File 351:Derwent WPI 1963-2004/UD,UM &UP=200444

(c) 2004 Thomson Derwent

**\*File 351: For more current information, include File 331 in your search.**

Enter HELP NEWS 331 for details.

File 347:JAPIO Nov 1976-2004/Mar(Updated 040708)

(c) 2004 JPO & JAPIO

**\*File 347: JAPIO data problems with year 2000 records are now fixed.**

Alerts have been run. See HELP NEWS 347 for details.

S1 2 PN='JP 9020526'

?

T 1/5/2

1/5/2 (Item 1 from file: 347)

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

05405726

HOLLOW GLASS MICROSPHERE AND ITS PRODUCTION

PUB. NO.: 09-020526 JP 9020526 A]

PUBLISHED: January 21, 1997 (19970121)

INVENTOR(s): YAMADA KENJI  
HIRANO HACHIRO  
SATO MASAKUNI

APPLICANT(s): ASAHI GLASS CO LTD [000004] (A Japanese Company or  
Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 07-166057 [JP 95166057]

FILED: June 30, 1995 (19950630)

INTL CLASS: [6] C03B-019/08; C03C-011/00; C09C-001/28; C09C-003/04

JAPIO CLASS: 13.3 (INORGANIC CHEMISTRY -- Ceramics Industry); 13.2  
(INORGANIC CHEMISTRY -- Inorganic Compounds)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To enable the efficient production of a hollow glass microsphere having a uniform fine diameter and a uniform particle size distribution by spraying a slurry of wet pulverized glass powder of glass containing a foaming agent component and heating the glass.

CONSTITUTION: This hollow glass microsphere contains a foaming agent component containing S, C, H and N elements gasifying when melting a glass powder and formed into spheres in an amount of 0.05-20.0wt.% expressed in terms of SO(sub 3), CO(sub 2), H(sub 2)O and NO(sub 2) in a glass. The hollow microsphere is obtained by wet pulverizing a borosilicate glass, etc., having a high strength and a low elution degree with an alkali in water or a combustible organic liquid, providing a slurry of the glass powder having 0.5-50.mu.m particle diameter at 5-50wt.% concentration, spraying the resultant slurry under 0.1-20kg/cm(sup 2) spraying pressure, heating the glass at a temperature for melting the glass, melting the glass and gasifying the foamable component in the glass.

? COST

15jul04 13:36:32 User015070 Session D10161.2

Sub account: BALDS2.037AUS1-KB-SS

\$2.01	0.006 Hrs File351
\$2.01	Estimated cost File351
\$1.40	0.010 Hrs File347
\$1.60	1 Type(s) in Format 5
\$1.60	1 Types
\$3.00	Estimated cost File347
	OneSearch, 2 files, 0.016 Hrs FileOS
\$0.24	INTERNET
\$5.25	Estimated cost this search
\$5.81	Estimated total session cost 0.028 Hrs.

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-20526

(43) 公開日 平成9年(1997)1月21日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B 19/08			C 0 3 B 19/08	B
C 0 3 C 11/00			C 0 3 C 11/00	
C 0 9 C 1/28	P A P		C 0 9 C 1/28	P A P
3/04	P B R		3/04	P B R

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平7-166057	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)6月30日	(72) 発明者	山田 兼士 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社千葉工場内
		(72) 発明者	平野 八朗 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社千葉工場内
		(72) 発明者	佐藤 正邦 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 微小中空ガラス球状体およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 微小径および粒度分布の揃った微小中空ガラス球状体の効率的な製造方法を提供する。

【構成】 発泡剤成分含有のガラスを湿式粉碎し、ガラス粉末のスラリーを生成し、該スラリーを噴霧して加熱することを特徴とする微小中空ガラス球状体の製造方法。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】発泡剤成分含有のガラスを湿式粉碎してガラス粉末のスラリーを生成し、該スラリーを噴霧し加熱することを特徴とする微小中空ガラス球状体の製造方法。

【請求項2】スラリーを形成する液体が、後にスラリーを燃焼加熱するときの燃料油である請求項1記載の微小中空ガラス球状体の製造方法。

【請求項3】ガラスは、接液部がアルミナまたはジルコニアで構成された粉碎機により湿式粉碎される請求項1または2記載の微小中空ガラス球状体の製造方法。

【請求項4】平均粒径が $5\sim 50\mu\text{m}$ であり、 $5\sim 50\mu\text{m}$ の粒子が全体の80%以上である微小中空ガラス球状体。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、微小中空ガラス球状体およびその製造方法に関する。微小中空ガラス球状体は、一般に、ガラスマイクロバルーンと呼ばれ、従来の充填材に比較して、比重が軽く、耐熱性、耐衝撃性、寸法安定性、成形性などの物性改良効果があるので、プラスチックに充填され、軽量化剤として自動車補修用のパテ類、船舶用浮力材、合成木材、人工大理石等に用いられている。また、断熱材、絶縁材等種々の用途も開発されつつある。

##### 【0002】

【従来の技術】微小中空ガラス球状体およびその製造方法が、たとえば、特公昭49-37565、特開昭58-156551、特開昭61-14147、特公平4-37017に提案されている。

【0003】すなわち、特開昭58-156551には、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ などの原料を $1000^\circ\text{C}$ 以上の高温で熔融して硫黄分を多含するガラスを形成させ、次いで、そのガラスを乾式粉碎後、分級して得られたガラス微粉末を火炎中に分散、滞留させることにより、硫黄分を発泡剤成分として発泡させ、ホウケイ酸塩系ガラス微小中空球状体を形成する方法が記載されている。

【0004】また、特公平4-37017には、シリカゲルにガラス形成成分および発泡剤成分を担持させた微粉末を炉中で焼成して、微小中空ガラス球状体を得る方法が記載されている。

【0005】従来の方法では、乾燥したガラス微粉末を高温の熱風中に分散させることにより、ガラスが加熱されガラスの粘度が低減するとともに熱分解により発泡成分からガスが発生する。そのため表面張力によって粒子形状が球状化すると同時に粒子内の発生ガスによって中空化する。このように、従来の技術では、乾燥したガラス微粉末を高温の熱風中に分散させるため、ガラス粉末

が小さくなるに従い凝集しやすく、また、ガラス熔融時にいくつかの粒子が融着するため、微小径かつ粒度分布の揃った微小中空ガラス球状体は得にくかった。

【0006】また、ガラス粉末のスラリーを噴霧加熱する方法も知られている。この方法では、加熱中の凝集は防げるが、ガラス粉末を得る工程で、乾式粉碎を使用するため、粉塵を生じ環境汚染を生じるとともに、ガラス粉末の凝集を生じ、粒度分布の揃った微小中空ガラス球状体は得にくいという、粉碎に長時間を要し、ガラス粉末の分級操作が複雑であった。

##### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の上記の課題を解消し、粒径が微小でかつ揃った微小中空ガラス球状体、および、こうした球状体の、効率よい、かつ従来の乾式粉碎にともなう粉塵を防止した製造方法の提供を目的とする。

##### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、発泡剤成分含有のガラスを湿式粉碎してガラス粉末のスラリーを生成し、該スラリーを噴霧し加熱することを特徴とする微小中空ガラス球状体の製造方法、および、平均粒径が $5\sim 50\mu\text{m}$ であり、 $5\sim 50\mu\text{m}$ の粒子が全体の80%以上である微小中空ガラス球状体である。

【0009】本発明で使用されるガラス粉末のガラスは、発泡剤成分を含有する。この発泡剤成分としては、ガラス粉末が熔融し球状になる際にガス化し、熔融ガラスを中空体にする作用をもつものであれば広範囲に使用できる。具体的には、S、C、H、Nが例示される。かかる発泡剤成分の含有量は、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_2$ 換算で0.05~20.0重量%の範囲が実用的である。

【0010】本発明で使用されるガラス粉末のガラスは、熔融温度と発泡剤成分のガス化温度とがほぼ同一であるようなものであれば広範囲に使用できる。かかるガラスの主成分としては、ホウケイ酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、またはリン酸亜鉛ガラスが例示される。

【0011】ホウケイ酸ガラスは、 $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ を主成分としたガラスであり、理化学機器用として使用され耐熱性に優れる。ソーダ石灰ガラスは、 $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}$ を主成分とし、板ガラス、びんガラスとして通常使用されるものである。リン酸亜鉛ガラスは、 $\text{P}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$ を主成分とし、低融点ガラスとして使用されるものである。なかでもホウケイ酸ガラスは、高強度でアルカリ溶出度も低く、微小ガラス中空球状体の基材として好適である。さらに物性改良のため他の成分を添加してもよい。

【0012】こうしたガラスは、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NaNO}_3$ などの原料を熔融して得られ

る。

【0013】こうしたガラスからガラス粉末を作成するにあたり、湿式粉碎が採用される。湿式粉碎用の液体としては、水、可燃性有機液体が使用される。スラリーの液体と同じものを使用すると作業工程が簡略化されるので好ましい。湿式粉碎工程における液体中のガラス粉末の濃度は、噴霧時のスラリー中のガラス粉末の濃度と同一になるように液体の量を調整しておく作業工程が簡略化されるので好ましい。

【0014】使用する湿式粉碎機は、ボールミルやビーズミルに代表される媒体攪拌型ミルが好ましいが、その他の湿式粉碎機でもよい。粉碎機材質よりのコンタミネーションは、微小中空ガラス球状体の収率の低下を招くため、接液部の材質はアルミナ、ジルコニア、アルミナ／ジルコニア複合セラミックスのものを選定することが望ましい。

【0015】湿式粉碎後のガラス粉末の粒径は、小さすぎると所望する製品の収率が低下し、大きすぎると目的とする微小粒径中空ガラス球状体を得にくい。湿式粉碎後のガラス粉末の粒径は、0.5～50 $\mu\text{m}$ 、特に3～30 $\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。湿式粉碎されたガラス粉末中に粒径の大きいものまたは小さいものが含有される場合には、湿式状態で分級され、所定の粒径のものが選別される。

【0016】こうして得られたガラス粉末がスラリーとしての所定濃度になっていない場合は不足分の液体を添加してガラス粉末が所定濃度になるように調整する。スラリー中のガラス粉末の濃度は、低すぎると安定した噴霧が難しくなり、高すぎるとガラス粉末の凝集が生じて粒径の大きい中空ガラス球状体になりまた粒径分布の揃ったものを得にくくなる。スラリー中のガラス粉末の濃度は、5～50重量%、特に10～40重量%の範囲が好ましい。

【0017】使用する液体としては、水や可燃性有機液体が挙げられる。燃料油、特に灯油、重油は取り扱いが容易で熱効率がよく、ガラス粉末が均一に加熱され効率よく発泡するので、本発明のスラリーを構成する液体として好適である。

【0018】こうしたスラリーは、噴霧され加熱されることにより、ガラス粉末が熔融されるとともにガラス中の発泡成分がガス化し中空ガラス球状体に形成される。スラリーの噴霧圧は0.1～20 $\text{kg}/\text{cm}^2$ が好ましい。

【0019】加熱手段としては、燃焼、電気加熱、等あらゆるものが使用される。加熱温度は、ガラスの熔融する温度、すなわちガラスの組成に依存する。具体的には、300～1500 $^{\circ}\text{C}$ の範囲である。

【0020】スラリーの液体として燃料油を使用し燃焼加熱とした場合には、その燃料油が加熱エネルギーの一部またはすべてとして使用されるので好ましい。

【0021】形成された微小中空ガラス球状体は、バグフィルタを使用する方法など、公知の方法により回収される。

【0022】上記方法により製造される微小中空ガラス球状体のうち、平均粒径が5～50 $\mu\text{m}$ を有し、5～50 $\mu\text{m}$ の粒子が全体の80%以上であり、真の密度が0.1～1.5 $\text{g}/\text{cm}^3$ のものは次のような用途に有用である。すなわち、粒径が揃っており、大粒径のものを含まないので、樹脂、塗料の充填剤に使用した場合、樹脂の成形体の表面、塗装面がきわめて平滑になる。

【0023】

【作用】本発明によれば粒径の揃った微小中空ガラス球状体を得られるが、これは、ガラスを湿式粉碎するため、粒度分布が揃ったガラス微粉末が効率よく作製され、また、液体が存在することにより、熔融発泡時にガラス微粉末の凝集が抑制されるためと考える。

【0024】

【実施例】

【例1】二酸化ケイ素70g、硫酸ナトリウム34.4g、ホウ酸26.6gをルツボに入れ、1100 $^{\circ}\text{C}$ で1時間電気炉中で焼成しガラスを作製した。

【0025】このガラスをボールミルを使用して湿式粉碎した。すなわち、内容積500mlの卓上式ボールミルに、10mm $\phi$ ～15mm $\phi$ のアルミナ製ボール約250ml程度と先に作製したガラス35gと灯油150gとを入れ、100rpmにて8時間湿式粉碎し、ガラス微粉末が灯油中に分散されたスラリーを得た。得られたガラス微粉末スラリーからガラス微粉末を回収し、コールターカウンターにて粒径を測定すると、平均粒径9 $\mu\text{m}$ であった。

【0026】得られたガラス微粉末スラリーを圧縮空気により二流体ノズルから噴霧させ、火炎を近づけることで着火し、噴霧燃焼をし、ガラス粉末を熔融し発泡して微小中空ガラス球状体を得た。

【0027】この微小中空ガラス球状体をバグフィルタで回収後、水に混合し遠心分離することで水浮上率を測定すると、約70重量%が水面に浮上した。水面に浮上した微小中空ガラス球状体の平均粒径は15 $\mu\text{m}$ であり、SEM観察によると粒径30 $\mu\text{m}$ 超のものは約5%、粒径5 $\mu\text{m}$ 未満のものは約5%であった。空気比較式比重計で測定した真密度は0.45 $\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

【0028】【例2】例1で作製したガラスを、媒体攪拌型ミルであるパッチ式ビーズミルを使用し湿式粉碎した。すなわち、内容積600mlのビーズミル容器に、2mm $\phi$ のジルコニアビーズを480ml程度と例1で作製したガラス50gと灯油220gを入れ、2500rpmで30分湿式粉碎し、ガラス微粉末のスラリーを得た。例1と同様にして測定したガラス微粉末スラリーの平均粒径は5 $\mu\text{m}$ であった。

【0029】上記ガラス微粉末のスラリーを例1と同様の操作で噴霧燃焼を行い微小中空ガラス球状体を得、それを回収した。得られた微小中空ガラス球状体は約60重量%が水面に浮上した。水面に浮上した微小中空ガラス球状体の平均粒径は8 $\mu$ mであり、SEM観察によると粒径25 $\mu$ m超のものは約2%、粒径5 $\mu$ m未満のものは約10%であった。空気比較式比重計で測定した真密度は0.50g/cm<sup>3</sup>であった。

【0030】【例3】灯油150gのかわりに蒸留水120gを用いた他は例1と同様にして、ガラス微粉末のスラリーを得た。例1と同様にして測定したガラス微粉末スラリーの平均粒径は7 $\mu$ mであった。

【0031】上記ガラス微粉末スラリーを二流体ノズルを使用して、LPG火炎中に噴霧することで熔融、発泡を行い、微小中空ガラス球状体を得、それを回収した。得られた微小中空ガラス球状体は約65重量%が水面に浮上した。水面に浮上した微小中空ガラス球状体の平均粒径は18 $\mu$ mであり、SEM観察によると粒径30 $\mu$ m超のものは約5%、粒径5 $\mu$ m未満のものは約8%であった。空気比較式比重計で測定した真密度は0.52

g/cm<sup>3</sup>であった。

【0032】【比較例】例1で作製したガラスを、ローラミルを使用して乾式粉碎した。得られたガラス微粉末の例1と同様にして測定した平均粒径は15 $\mu$ mであった。

【0033】該ガラス微粉末を、LPG火炎中に分散投入し、熔融、発泡させることで微小中空ガラス球状体を得、それを回収した。得られた微小中空ガラス球状体は約50重量%が水面に浮上するにとどまった。水面に浮上した微小中空ガラス球状体の平均粒径は60 $\mu$ mであり、凝集のためか粒径は大きく、SEM観察によると粒径分布もかなり広く、粒径100 $\mu$ m超のものは約10%、粒径5 $\mu$ m未満のものは約5%であった。空気比較式比重計で測定した真密度は0.70g/cm<sup>3</sup>であった。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、複雑な工程を採用することなしに、粒径の揃った微小中空ガラス球状体を収率よく、かつ簡素な工程で製造できる。また、ガラス粉末を製造するときに、雰囲気汚染を防止できる。